

L3 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2003 THOMSON DERWENT on STN
AN 2000-673375 [66] WPIDS

DNN N2000-499125 DNC C2000-204202

TI Acrylic resin film laminate for internal and external use is highly
flexible and retains its transparency on dyeing, has a layer containing
acrylic rubber particles in an acrylic resin and an acrylic resin-only
layer.

DC A14 A84 A93 A95 P73 X27

IN KOYAMA, K; TADOKORO, Y

PA (SUMO) SUMITOMO CHEM CO LTD

CYC 3

PI DE 10010466 A1 20001012 (200066)* 10p

JP 2001260288 A 20010925 (200170) 9p <--

US 6444298 B1 20020903 (200260)

ADT DE 10010466 A1 DE 2000-10010466 20000303; JP 2001260288-A JP 2000-57628
20000302; US 6444298 B1 US 2000-520027 20000306

PRAI JP 2000-4961 20000113; JP 1999-58075 19990305

AN 2000-673375 [66] WPIDS

AB DE 10010466 A UPAB: 20010110

NOVELTY - A laminated film comprises:

(A) a layer comprising an acrylic resin containing acrylic rubber
particles; and

(B) an acrylic resin layer free of impact additives.

USE - Disclosed uses are as internal materials in vehicles, as
external materials for domestic electrical goods or as an external
material in building.

ADVANTAGE - The laminate has outstanding flexibility and retains its
transparency and gloss on dyeing.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The drawing shows a laminate.
laminate 10

acrylic rubber particles 12

flexible layer 14

acrylic resin-only layers 16, 18

Dwg.1/4

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

(P2001-260288A)

(43) 公開日 平成13年9月25日 (2001.9.25)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコート* (参考)

B 3 2 B 27/30

B 3 2 B 27/30

A 4 F 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-57628 (P2000-57628)

(22) 出願日 平成12年3月2日 (2000.3.2)

(31) 優先権主張番号 特願平11-58075

(32) 優先日 平成11年3月5日 (1999.3.5)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2000-4961 (P2000-4961)

(32) 優先日 平成12年1月13日 (2000.1.13)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 小山 浩士

大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 田所 義雄

東京都中央区新川2丁目27番1号 住友化学工業株式会社内

(74) 代理人 100075155

弁理士 亀井 弘勝 (外2名)

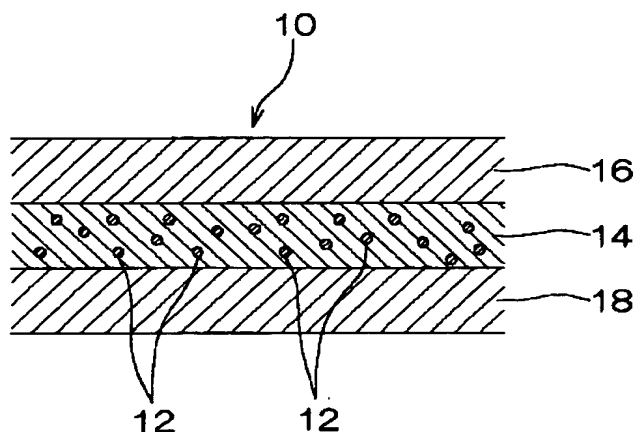
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクリル系樹脂積層体

(57) 【要約】

【課題】 透明性、透光性、表面の光沢性等の、アクリル系樹脂本来の特性を維持しつつ、柔軟性に優れ、かつ着色処理を施す際に白色化することのないアクリル系樹脂積層体を提供する。

【解決手段】 アクリル系樹脂積層体を、アクリル系ゴム粒子12およびアクリル系樹脂を含有する柔軟層14と、その表面に配置された耐衝撃材料を含まないアクリル系樹脂からなる表面層16、18と、からなるもの、または、前記柔軟層と、その一方の表面に配置された前記表面層とからなるものとする。染色液への浸漬等による着色処理に際しては、柔軟層の表面や必要に応じて表面層のいずれか一方の表面にマスキング層を形成する。



(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリル系ゴム粒子およびアクリル系樹脂を含有する層と、耐衝撃材料を含まないアクリル系樹脂の層と、からなるアクリル系樹脂積層体。

【請求項2】 アクリル系ゴム粒子およびアクリル系樹脂を含有する層と、その両面に配置された、耐衝撃材料を含まないアクリル系樹脂の層と、からなるアクリル系樹脂積層体。

【請求項3】 前記耐衝撃材料を含まないアクリル系樹脂の層が着色されたものである請求項1記載のアクリル系樹脂積層体。

【請求項4】 前記アクリル系ゴム粒子およびアクリル系樹脂を含有する層の両面に配置された、耐衝撃材料を含まないアクリル系樹脂の層のうち、一方の層のみが着色されたものである請求項2記載のアクリル系樹脂積層体。

【請求項5】 アクリル系樹脂積層体の表面のうち、アクリル系ゴム粒子およびアクリル系樹脂を含有する層側の表面に、さらにマスキング材からなる層を設けた請求項1記載のアクリル系樹脂積層体。

【請求項6】 アクリル系樹脂積層体の一方の表面に、さらにマスキング材からなる層を設けた請求項2記載のアクリル系樹脂積層体。

【請求項7】 前記耐衝撃材料を含まないアクリル系樹脂の層の厚みが、アクリル系樹脂積層体全体の厚みに対して50%以上である請求項1～6のいずれかに記載のアクリル系樹脂積層体。

【請求項8】 アクリル系ゴム粒子の粒径が50～500nmである請求項1～7のいずれかに記載のアクリル系樹脂積層体。

【請求項9】 アクリル系ゴム粒子の含有量が、前記アクリル系ゴム粒子およびアクリル系樹脂を含有する層におけるアクリル系樹脂100重量部に対して20～80重量部である請求項1～8のいずれかに記載のアクリル系樹脂積層体。

【請求項10】 溶融押出成形により得られたフィルム状物の両面を、金属ロール表面または金属ベルト表面に同時に接触させた状態で成形した請求項1～9のいずれかに記載のアクリル系樹脂積層体。

【請求項11】 前記着色が染色処理によるものである請求項3または4記載のアクリル系樹脂積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、優れた柔軟性を有し、かつ着色処理を施しても透明性を維持することのできるアクリル系樹脂積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】 アクリル系樹脂は、透明性、透光性、表面の光沢度および耐候性に優れており、さらに、染料による着色の自由度が高く、意匠性にも優れていることが

2

ら、例えば自動車の内装用資材、家電製品の外装用資材、建築用資材（エクステリア）等において、屋内外を問わず幅広い用途に利用されている。しかし、アクリル系樹脂は一般に柔軟性が乏しく、耐衝撃性が低いことから、外部からの荷重によって破損し易いという問題がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、アクリル系樹脂中にゴム粒子を配合することによって、透明性、表面光沢等の特性を維持しつつ、柔軟性を付与することが試みられている。しかしながら、染色液に浸漬するなど、常法に従ってゴム粒子を含有するアクリル系樹脂に着色処理を施すと、前記樹脂中のゴム粒子が白色化を起し、樹脂全体にくすみが生じてしまう。

【0004】 その結果、アクリル系樹脂本来の透明性、透光性、表面光沢等が損なわれて、意匠性が低下してしまい、前述の内装または外装用資材や建築用資材として利用に支障をきたすという問題があった。そこで、本発明の目的は、優れた透明性、透光性、表面の光沢度等の、アクリル系樹脂本来の特性を維持しつつ、柔軟性に優れ、かつ着色処理を施す際に白色化することのないアクリル系樹脂積層体を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段および発明の効果】 上記課題を解決するための本発明に係る第1のアクリル系樹脂積層体は、アクリル系ゴム粒子およびアクリル系樹脂を含有する層と、耐衝撃材料を含まないアクリル系樹脂の層と、からなることを特徴とする。上記第1のアクリル系樹脂積層体の好適態様は、前記耐衝撃材料を含まないアクリル系樹脂の層が着色されたものである。

【0006】 また、本発明に係る第2のアクリル系樹脂積層体は、アクリル系ゴム粒子およびアクリル系樹脂を含有する層と、その両面に配置された、耐衝撃材料を含まないアクリル系樹脂の層と、からなることを特徴とする。上記第2のアクリル系樹脂積層体の好適態様は、前記アクリル系ゴム粒子およびアクリル系樹脂を含有する層の両面に配置された、耐衝撃材料を含まないアクリル系樹脂の層のうち、一方の層のみが着色されたものである。

【0007】 上記本発明に係る第1および第2のアクリル系樹脂積層体によれば、耐衝撃材料としてのアクリル系ゴム粒子と、アクリル系樹脂とを含有する、柔軟性を有する層の存在によって、アクリル系樹脂積層体に柔軟性が付与される。また、前記第1のアクリル系樹脂積層体においては、アクリル系ゴム粒子およびアクリル系樹脂を含有する層（以下、「柔軟層」という。）側の表面に、アクリル系ゴム粒子等の耐衝撃材料を含有しないアクリル系樹脂からなる層（以下、「表面層」という。）が設けられていることから、上記アクリル系樹脂積層体を染色液中に浸漬するといった従来公知の方法によって

(3)

3

着色処理を施した場合であっても、あらかじめ前記柔軟層が露出している側の表面にマスキングを行うなど、前記柔軟層が染色液等と直接に接触しないための処置を施しておくことにより、前記着色層のみに着色を施すことができ、前記柔軟層と染色液等との接触による白色化といった不具合が生じるのを防止することができる。

【0008】一方、前記第2のアクリル系樹脂積層体においては、柔軟層の両面が表面層で覆われていることから、アクリル系樹脂積層体をそのままの状態で染色液等と直接接

10

触させたとしても、白色化現象等の不具合を生じることなく、着色処理を施すことができる。従って、本発明によれば、前記第1および第2のアクリル系樹脂積層体のいずれにおいても、アクリル系樹脂積層体に優れた柔軟性を付与しつつ、着色処理後においてもアクリル系樹脂本来の優れた透明性、透光性、表面光沢を維持することができる。

【0009】上記第1および第2のアクリル系樹脂積層体における好適態様において、耐衝撃材料を含まないアクリル系樹脂の層の着色は、染色処理によるものであるのが好ましい。前記第1のアクリル系樹脂積層体は、その表面のうち、アクリル系ゴム粒子およびアクリル系樹脂を含有する層（柔軟層）側の表面に、さらにマスキング材からなる層を設けたものであるのが好ましい。また、前記第2のアクリル系樹脂積層体は、その一方の表面に、さらにマスキング材からなる層を設けたものであるのが好ましい。

【0010】上記マスキング材からなる層（以下、「マスキング層」という。）を設けることにより、第1のアクリル系樹脂積層体においては、柔軟層の表面層が保護されて、たとえそのままの状態

20

で染色液等と直接接

30

触させて着色処理を施しても白色化現象等の不具合が生じないという、前述の効果が得られる。一方、第2のアクリル系樹脂積層体においては、そのままの状態

40

で染色液等と直接接

4

触させて着色処理を施した場合であっても、あらかじめ前記柔軟層が露出している側の表面にマスキングを行うなど、前記柔軟層が染色液等と直接に接触しないための処置を施しておくことにより、前記着色層のみに着色を施すことができ、前記柔軟層と染色液等との接触による白色化といった不具合が生じるのを防止することができる。

【0012】本発明の第1および第2のアクリル系樹脂積層体は、溶融押出成形により得られたフィルム状物の両面を、金属ロール表面または金属ベルト表面に同時に接触させた状態で成形したものであるのが好ましい。本発明のアクリル系樹脂積層体は透明性および意匠性に優れているため、例えば自動車内装用資材、家電外装用資材、建築用資材、エクステリア用資材等の用途に好適である。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明のアクリル系樹脂積層体について詳細に説明する。本発明の一実施形態としては、例えば図1に示すように、アクリル系ゴム粒子12およびアクリル系樹脂を含有する「柔軟層」（中間層）14と、当該柔軟層（中間層）14の両面に配置された、耐衝撃材料を含有しないアクリル系樹脂からなる「表面層」16、18との2種類の層とを有する、3層構造のアクリル系樹脂積層体10が挙げられる。図1に示す実施形態は、前記第1のアクリル系樹脂積層体に相当するものである。

【0014】かかるアクリル系樹脂積層体10は、柔軟層（中間層）14の存在によって積層体全体に柔軟性が付与されていることから、積層体10全体の厚みを適宜調整することにより、アクリル系樹脂多層フィルムとして用いられる。本発明のアクリル系樹脂積層体は、着色処理の際に柔軟層が染色液等と接触することのないような処置が施されることを条件として、例えば図2に示すように、柔軟層14の一方の表面にのみ表面層16を設けた2層構造のものであってもよい。

【0015】かかるアクリル系樹脂積層体20においても、柔軟層14の存在によって積層体全体に柔軟性が付与されていることから、積層体20全体の厚みを適宜調整することによって、アクリル系樹脂多層フィルムとして用いることができる。本発明のアクリル系樹脂積層体は上記実施形態に限定されるものではなく、積層体全体の透明性や柔軟性が損なわれない範囲であれば、適宜設計変更をすることができる。すなわち、例えば(1)柔軟層（中間層）として、アクリル系ゴム粒子を含有するアクリル系樹脂と、柔軟性に優れた他の透明樹脂との積層体を用いたり、(2)表面層として、アクリル系樹脂と、他の透明樹脂との積層体を用いたりすることが可能である。

【0016】〔柔軟層〕本発明のアクリル系樹脂積層体における、アクリル系ゴム粒子およびアクリル系樹脂を含有する層、すなわち柔軟層は、例えばアクリル系樹脂中に、耐衝撃材料としてのアクリル系ゴム粒子が分散したものであって、アクリル系樹脂積層体に優れた柔軟性

50

(4)

5

を付与するための層である。上記アクリル系ゴム粒子に用いられるアクリル系ゴムとしては、例えば2-クロロエチルビニルエーテルとアクリル酸エステルの共重合体(ACM)やアクリロニトリルとアクリル酸エステルの共重合体(ANM)のいわゆるアクリルゴムや、アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)等が挙げられる。

【0017】また、上記アクリル系ゴム粒子は、アクリルゴム等からなる単一(単層)の粒子に限定されるものではなく、柔軟性の付与効果が損なわれない範囲であれば、アクリル系樹脂等の、透明性および柔軟性に優れた他の樹脂またはゴム成分を内包した多層構造のゴム粒子であってもよい。かかる多層構造のゴム粒子としては、例えば、(i)内層が、炭素数4~8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルと、多官能単量体との共重合からなるゴム弾性体であり、外層がメタクリル酸メチルを主成分とする硬質重合体である2層構造のアクリル系重合体、(ii)最内層がメタクリル酸メチルを主成分とする硬質重合体であり、中間層が、炭素数4~8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルと、多官能単量体との共重合体とからなるゴム弾性体であり、最外層がメタクリル酸メチルを主成分とする硬質重合体である3層構造のアクリル系重合体等が挙げられる。

【0018】上記アクリル系ゴム粒子の粒径は50~500nmであるのが好ましい。粒径が前記範囲を下回るのは入手しにくく、また、前記範囲を下回るとアクリル系樹脂に柔軟性を付与する効果が不十分になるおそれがある。逆に、粒径が前記範囲を超えると、アクリル系樹脂中に分散させたときに当該樹脂の透明性や透光性を損なうおそれがある。前記ゴム粒子の粒径は、アクリル系ゴム粒子がアクリル系ゴム等の単一の粒子である場合には、上記範囲の中でも特に50~150nm程度であるのが好ましい。また、アクリル系ゴム粒子が多層構造のゴム粒子である場合には、上記範囲の中でも特に250~350nmであるのが好ましい。

【0019】上記アクリル系ゴム粒子の含有量は、アクリル系樹脂100重量部に対して、20~80重量部の範囲で設定するのが好ましい。ゴム粒子の含有量が上記範囲を下回ると、柔軟層(中間層)に、ひいてはアクリル系樹脂積層体全体に十分な柔軟性を付与できなくなるおそれがある。逆に、上記範囲を超えてゴム粒子を含有おさせても、積層体を柔軟なものとする効果に変化はなく、かえってコストが高くなるおそれがある。

【0020】一方、上記アクリル系ゴム粒子を分散させるためのアクリル系樹脂としては、従来公知の種々のアクリル系樹脂が使用可能である。具体的には、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オク

6

チル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル等の、(メタ)アクリル酸の重合体および(メタ)アクリル酸エステルの重合体が挙げられる。

【0021】上記柔軟層(中間層)の厚みは特に限定されるものではなく、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常0.02~1.0mm程度に設定するのが好ましい。また、アクリル系樹脂積層体全体における柔軟層(中間層)の厚みの割合は、50%以上であるのが好ましい。積層体全体に対する厚みの割合が50%を下回ると、積層体に十分な柔軟性を付与することができなくなるおそれがある。積層体全体に対する柔軟層(中間層)の厚みの割合は、前記範囲の中でも特に60%以上であるのが好ましい。なお、上記柔軟層(中間層)の厚みの割合は100%未満である。

【0022】本発明のアクリル系樹脂積層体における柔軟層(中間層)は、前記例示のアクリル系樹脂に、前記例示のアクリル系ゴム粒子を所定量配合し、さらに必要に応じて後述する種々の添加剤を配合した上で、これを溶融混練し、表面層とともに積層することによって形成される。積層体の形成方法については後述する。

〔表面層〕本発明のアクリル系樹脂積層体における、耐衝撃材料を含まないアクリル樹脂の層、すなわち表面層は、例えばアクリル系ゴム粒子等の耐衝撃材料を含むことのないアクリル系樹脂からなるものである。

【0023】上記表面層に用いられるアクリル系樹脂としては、前記柔軟層において例示したものと同様に、従来公知の種々のアクリル系樹脂、すなわち(メタ)アクリル酸の重合体および(メタ)アクリル酸エステルの重合体が挙げられる。上記表面層の厚みは1μm以上であるのが好ましい。表面層の厚みが1μmを下回ると、積層体に着色処理を施す際に柔軟層(中間層)が白色化するおそれがある。表面層の厚みは高々500μm程度までであって、使用目的に応じた範囲であれば、前記範囲の中でも特に10~50μm程度の範囲で設定するのが好ましい。

【0024】本発明のアクリル系樹脂積層体における表面層は、前記例示のアクリル系樹脂に、後述する種々の添加剤を必要に応じて配合し、これを溶融混練して、柔軟層(中間層)とともに積層することによって形成される。積層体の形成方法については後述する。

〔添加剤〕前記柔軟層(中間層)におけるアクリル系樹脂、および前記表面層を構成するアクリル系樹脂には、通常用いられる添加剤、例えば紫外線吸収剤；有機系染料、無機系染料、顔料等の着色剤；酸化防止剤；帯電防止剤；界面活性剤等を、適宜配合することができる。

【0025】特に、紫外線吸収剤は、アクリル系樹脂積層体の耐候性をより一層優れたものとする上で好適に用いられる。本発明に使用可能な紫外線吸収剤としては、例えばベンゾトリアゾール系、2-ヒドロキシベンゾフェノン系、サリチル酸フェニルエステル系等の、従来公

(5)

7

知の種々の紫外線吸収剤が挙げられる。ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の具体例としては、2, 2-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチレンブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス(a, a-ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-*t*-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-*t*-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*t*-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

【0026】2-ヒドロキシベンゾフェノン系紫外線吸収剤の具体例としては、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-クロロベンゾフェノン、2, 2-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2-ジヒドロキシ-4, 4-ジメトキシベンゾフェノン等が挙げられる。

【0027】サリチル酸フェニルエステル系紫外線吸収剤の具体例としては、*p*-*t*-ブチルフェニルサリチル酸エステル、*p*-オクチルフェニルサリチル酸エステル等が挙げられる。上記例示の紫外線吸収剤は単独で、または2種以上を混合して用いられる。紫外線吸収剤の配合量は、柔軟層(中間層)または表面層を構成するアクリル系樹脂組成物100重量部当たり0.1重量部以上、好ましくは0.3~2重量部の範囲で設定される。

【0028】〔積層体の形成方法〕前記柔軟層(中間層)と表面層とを積層して、アクリル系樹脂の積層体を形成する方法としては、例えば、(i)アクリル系樹脂と、ゴム粒子を含むアクリル系樹脂とを、それぞれ別個にあらかじめシート状またはフィルム状に成形しておき、これらを(a)加熱ロール間で連続的にラミネートする、(b)プレスで熱圧着する、(c)圧空または真空成形すると同時に積層する、または(d)接着層を介在させておいてラミネートする(ウェットラミネーション法)等の方法が挙げられる。

【0029】また、かかる方法のほかにも、(ii)アクリル系樹脂と、ゴム粒子を含むアクリル系樹脂とを同時に押出し、シート化またはフィルム化した後、両面を金属ロール表面または金属ベルト表面に接触させて成形する方法(共押出法)、または、(iii)あらかじめシート状またはフィルム状に成形されたゴム粒子を含むアクリル系樹脂にTダイから熔融押出したアクリル系樹脂をラミネートする方法等を用いることもできる。

8

【0030】〔着色処理〕本発明のアクリル系樹脂積層体への着色処理は、例えば染料を溶解した水-溶剤系に浸漬して染色する等の、従来公知の方法に準じて行うことができる。上記染色において用いられる溶剤としては、例えばアセトン、ベンジルアルコール、二塩化エチレン等が挙げられる。水-溶剤系には、染料の分散性を向上させるために、アニオン系界面活性剤等の分散剤を配合してもよい。

【0031】アクリル系樹脂積層体が、図2に示すように、アクリル系ゴム粒子およびアクリル系樹脂を含有する「柔軟層」14と、その片面に設けられた、耐衝撃材料を含まないアクリル系樹脂からなる「表面層」16との2層構造である場合には、着色処理を施す前に、柔軟層14が染色液等と直接に接触しないための処置を施せばよい。具体的には、図3に示すように、柔軟層14が露出している側の面(すなわち、表面層16とは反対側の面)にマスキング材料からなる「マスキング層」22を貼付などによって設ければよい。

【0032】こうしてマスキング層22が設けられたアクリル系樹脂積層体20は、柔軟層14が表面に露出していないため、染色液に浸漬するといった処理に供しても、白色化現象等の不具合を生じることがない。上記マスキング層を形成するマスキング材料としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン; ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルといった熱可塑性樹脂からなる樹脂フィルム等が挙げられる。中でも、コストの観点から、ポリオレフィンのフィルムが好適である。

【0033】かかる樹脂フィルムの厚みは、通常0.02~0.2mm、好ましくは0.03~0.1mm程度である。樹脂フィルムの厚みが0.02mmを下回ると染色液が浸透するおそれがあり、逆に0.2mmを超えるとコストの面で不利である。上記樹脂フィルムの、アクリル樹脂積層体と接触させる側の面には、粘着剤層が設けられていてもよい。上記樹脂フィルム等からなるマスキング層22は、染色液への浸漬等による着色処理後に剥がすなどして、アクリル樹脂積層体20から取り外せばよい。

【0034】アクリル系樹脂積層体が、図1に示すように、アクリル系ゴム粒子およびアクリル系樹脂を含有する「柔軟層」14と、その両面に設けられた、耐衝撃材料を含まないアクリル系樹脂からなる「表面層」16, 18との3層構造であって、例えば前記表面層16, 18のうち、一方の層のみが外光に晒される場合においては、当該外光に直接晒される表面層(例えば、表面層18)には着色を施さず、他方の外光に直接晒されることのない表面層(表面層16)にのみ着色を施すのが、アクリル樹脂積層体10全体の退色を少なくするという効果が得られるため好ましい。

【0035】このような場合に、例えば着色を施す表面

(6)

9

層16にのみ顔料、染料等の着色剤を分散させる方法を採用することもできるが、図4に示すように、3層構造のアクリル系樹脂積層体20における表面層16、18のうち、着色を施さない方の層18の表面にマスキング材料からなる「マスキング層」22を設けて、その上で染色処理に施す方法を採用することもできる。この場合、上記した着色剤を分散する方法に比べてより簡易な方法によって、選択的に表面層の着色を行うことができる。

【0036】上記マスキング材料およびマスキング層22としては、図3に示す実施形態において例示したものと同様なものが挙げられる。また、マスキング層22は、染色処理後に剥がすなどしてアクリル樹脂積層体10から取り外せばよい。

〔アクリル系樹脂積層体への装飾処理〕本発明のアクリル系樹脂積層体は、その意匠性をより一層高めるために、例えばその表面に図形等を印刷することができる。

【0037】この一例としては、例えばスモーク色等に着色された本発明のアクリル系樹脂積層体の片面に印刷を行うことが挙げられる。この場合、グラビア印刷法等の欠点であるベタ全面印刷性の不足を補うことができ、かつ、フィルム延伸時においても抜け不良の少ない、メッキ色などの装飾フィルムを作製することができる。この場合において、積層体の表面に印刷される図形等のうち、樹脂積層体に施された着色と同じ色彩の図形等については印刷を省略することができる。

【0038】

【実施例】以下、実施例および比較例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は下記の実施例によって限定されるものではない。

実施例1

アクリル系樹脂のペレット60重量部と、球形3層構造のゴム粒子（最内層がメタクリル酸メチル架橋重合体、中間層がブチルアクリレートを主成分とする軟質のゴム弾性体、最外層がメタクリル酸メチル重合体からなるアクリル系重合体であるもの。平均粒径約300nm）40重量部とを熔融混練することによって、ゴム粒子を含有するアクリル系樹脂を作製し、これを二軸押出機にてペレット化した。

【0039】得られたペレットを65mmφの一軸押出機に投入し、一方でアクリル系樹脂のペレットを45mmφの一軸押出機に投入した。次いで、設定温度255℃のフィードブロック方式多層ダイス（3層構造体を製造するためのダイス）を介して共押出し、共押出しされたフィルム状の樹脂組成物の両面がポリシングロール（金属ロール）に完全に接するようにして冷却を行った。こうして、図1に示すように、2種の層からなる3層構造を有するアクリル系樹脂積層体（アクリル系樹脂多層フィルム）10を得た。

【0040】この積層体10の総厚みは2.0mm、柔

10

軟層（アクリル系ゴム粒子を含有するアクリル系樹脂からなる層）14の厚みは1.6mm、表面層（アクリル系樹脂からなる層）16、18の厚みはそれぞれ0.2mmであった。さらに、上記積層体を、あらかじめ80℃に調整した水系染色液（イオン交換水1000cc（1000cm³）、染料「Sumikaron RED E-FBL」20g、ベンジルアルコール20g）に10分間浸漬し、着色処理を行った。

【0041】また、こうして着色が施されたアクリル系樹脂積層体について、後述する方法により堅牢度試験を行った。

実施例2

アクリル系樹脂のペレット73重量部と、単層構造のアクリル系ゴム粒子（平均粒径約100nm）27重量部とを熔融混練することによって、ゴム粒子を含有するアクリル樹脂を作製し、これを二軸押出機にてペレット化した。

【0042】得られたペレットを65mmφの一軸押出機に投入して、設定温度255℃のT型ダイスを介して押出し、押し出された樹脂組成物の両面がポリシングロールに完全に接するようにして冷却を行うことにより、厚さ0.5mmのフィルムを得た。次いで、得られたフィルムを柔軟層（中間層）とし、あらかじめプレス加工により得た厚み0.2mmのアクリル系樹脂フィルムを表面層として、あらかじめ200℃に調整したプレス機によって積層した。

【0043】こうして、図1に示すように、2種の層からなる3層構造を有するアクリル系樹脂積層体10を得た。この積層体10の総厚みは0.6mm、柔軟層（中間層）14の厚みは0.3mm、表面層16、18の厚みはそれぞれ0.15mmであった。さらに、上記積層体を前出の水系染色液に10分間浸漬して、着色した。

実施例3

アクリル系樹脂のペレットの使用量を67重量部とし、球形3層構造のゴム粒子の使用量を33重量部としたほかは実施例1と同様に操作して、2種の層からなる3層構造を有するアクリル系樹脂積層体（アクリル系樹脂多層フィルム）10を得た。

【0044】この積層体10の総厚みは0.2mm、柔軟層（アクリル系ゴム粒子を含有するアクリル系樹脂からなる層）14の厚みが0.12mm、表面層（アクリル系樹脂からなる層）16、18の厚みがそれぞれ0.03mmであった。次いで、上記積層体を用いたほかは実施例1と同様に操作して、着色処理を行った。

実施例4

実施例3と同様に操作して、総厚みが0.66mm、柔軟層（アクリル系ゴム粒子を含有するアクリル系樹脂からなる層）14の厚みが0.4mm、表面層（アクリル系樹脂からなる層）16、18の厚みがそれぞれ0.1mmの、3層構造のアクリル系樹脂積層体（アクリル系

(7)

11

樹脂多層フィルム) 10を得た。

【0045】次いで、この積層体10の一方の表面(表面層18側)にマスキング材料(ポリエチレンフィルム、サンエー化研社製、厚さ0.06mm)を貼付した。上記マスキング材料からなるマスキング層22の貼付後、アクリル系樹脂積層体10を実施例1で用いたのと同じ水系染色液(80℃)に10分間浸漬して、着色処理を施した。マスキング層22は、染色処理後に剥離、除去した。また、こうして着色されたアクリル系樹脂積層体について、実施例1と同様にして堅牢度試験を行

【0046】実施例5

実施例1で用いたフィードブロック方式の多層ダイスに代えて、2層構造体を製造するためのフィードブロック方式の多層ダイスを用いたほかは、実施例1と同様に操作して、図2に示す2種の層からなる2層構造のアクリル系樹脂積層体(アクリル系樹脂多層フィルム)20を得た。この積層体20の総厚みは0.56mm、柔軟層(アクリル系ゴム粒子を含有するアクリル系樹脂からなる層)14の厚みは0.4mm、表面層(アクリル系樹脂からなる層)16の厚みは0.1mmであった。

【0047】次いで、上記積層体20の柔軟層14側の面に、マスキング材料(前出のポリエチレンフィルム)を貼り付けてマスキング層22を形成し、実施例1で用いたのと同じ水系染色液(80℃)に10分間浸漬して、着色処理を施した。マスキング層22は、染色処理後に剥離、除去した。

比較例1

アクリル系樹脂のペレット60重量部と、球形3層構造のゴム粒子(前出)40重量部とを用い、実施例1と同様にしてペレットを得た。

【0048】このペレットを65mmφの一軸押出機に投入して、設定温度255℃のT型ダイスを介して押出し、押し出された樹脂組成物の両面がポリシングロールに完全に接するようにして冷却を行うことにより、厚さ*

12

*0.125mmのフィルムを得た。次いで、上記フィルム(単層体)を前出の水系染色液に10分間浸漬して、着色した。

【0049】比較例2

アクリル系樹脂のペレット89重量部と、単層構造のアクリル系ゴム粒子(平均粒径約100nm)11重量部とを溶融混練することによって、ゴム粒子を含有するアクリル系樹脂を作製し、これを二軸押出機にてペレット化した。得られたペレットを65mmφの一軸押出機に投入して、設定温度255℃のT型ダイスを介して押出し、押し出された樹脂組成物の両面がポリシングロールに完全に接するようにして冷却を行うことにより、厚さ0.25mmのフィルムを得た。

【0050】次いで、上記フィルム(単層体)を前出の水系染色液に10分間浸漬して、着色した。実施例および比較例における樹脂積層体/単層体について、下記の測定を行った。

〔全光線透過率 T_t 〕JIS K 7105に記載の「プラスチックの光学的特性試験方法」に従って樹脂積層体の全光線透過率 T_t および単層体の全光線透過率 T_t を測定し、それぞれについて着色処理前後における全光線透過率 T_t の差 ΔT_t を算出した。

【0051】なお、着色処理後の T_t は着色前に比べて小さくなる(ΔT_t が負に大きくなる)。

〔曇価H(Haze)〕JIS K 7105に記載の「プラスチックの光学的特性試験方法」に従って樹脂積層体の曇価Hおよび単層体の曇価Hを測定し、それぞれについて着色処理前後における曇価Hの差 ΔH を求めた。

【0052】 ΔH の値が大きいほど、着色処理に伴う白色化等によるくすみが発現したことを示す。上記評価の結果を表1に示す。

【0053】

【表1】

| | 全光線透過率(T_t) | | | 曇 価 (H) | | |
|-------|-----------------|------|--------------|---------|------|------------|
| | 着色前 | 着色後 | ΔT_t | 着色前 | 着色後 | ΔH |
| 実施例 1 | 93.4 | 73.5 | -19.9 | 0.8 | 2.8 | 2.0 |
| 実施例 2 | 93.2 | 72.4 | -20.8 | 1.6 | 5.5 | 3.9 |
| 実施例 3 | 93.3 | 72.1 | -21.2 | 0.9 | 2.8 | 2.0 |
| 実施例 4 | 93.4 | 81.2 | -12.2 | 0.8 | 2.0 | 1.2 |
| 実施例 5 | 93.3 | 80.1 | -13.2 | 0.9 | 1.9 | 1.0 |
| 比較例 1 | 93.2 | 53.3 | -39.9 | 1.2 | 60.8 | 59.6 |
| 比較例 2 | 93.5 | 66.4 | -27.1 | 0.7 | 8.9 | 8.2 |

【0054】表1より明らかなように、実施例1および2の樹脂積層体では、着色処理による全光線透過率 T_t の低下度が小さく、かつ着色処理後の曇価の増加割合も小さかった。従って、実施例のアクリル系樹脂積層体によれば、アクリル系樹脂本来の、優れた透明性、透光

性、表面の光沢度等の特性を維持しつつ、柔軟性に優れ、かつ着色処理後にも白色化することのない積層体を得ることができる。

【0055】これに対し、比較例1および2では、着色処理による全光線透過率 T_t の低下度が大きく、かつ着

(8)

13

色処理後の曇価の増加割合も大きかった。

【色差 (a^*)】 実施例1および実施例4で得られたアクリル系樹脂積層体について堅牢度試験〔JIS K 6718に記載の「メタクリル樹脂」、400時間、BP温度63℃、水噴射あり〕を行った。なお、かかる堅牢度試験において、実施例4で得られたアクリル系樹脂積層体は、染色処理においてマスキング層22を貼り付けておいた側（すなわち、染色していない方）の表面層18を光源側に向けて設置した。

【0056】 上記堅牢度試験の前後において、JIS K 7105「プラスチックの光学的特性試験方法」の規定に従って、それぞれのアクリル系樹脂積層体の色差 a^* (L^* a^* b^* 系) を測定して、色差 a^* の差 Δa^* を求めた。 Δa^* が小さいほど退色が少ないことを示す。その結果を表2に示す。

【0057】

【表2】

| | 色 差 a^* | | Δa^* |
|-------|-----------|------|--------------|
| | 試験前 | 試験後 | |
| 実施例 1 | 74.3 | 51.9 | 22.4 |
| 実施例 4 | 56.7 | 56.6 | 0.1 |

【0058】 表2より、着色処理が施されたアクリル系樹脂積層体を外光（太陽光など）に晒されるような環境

14

下で使用する場合には、実施例4のように、3層構造のアクリル系樹脂積層体20における一方の表面層18を着色が施されていない層とすることにより、経時的な変色（脱色）を確実に防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のアクリル系樹脂積層体にかかる一実施形態を示す模式図である。

【図2】 本発明のアクリル系樹脂積層体にかかる他の実施形態を示す模式図である。

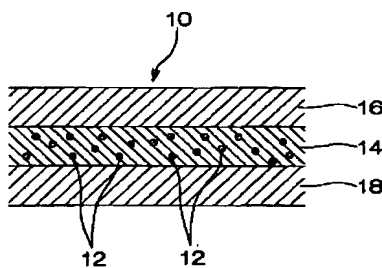
【図3】 図2に示すアクリル系樹脂積層体20の柔軟層14側表面にマスキング層22を設けた実施形態を示す模式図である。

【図4】 図1に示すアクリル系樹脂積層体10の柔軟層14側表面にマスキング層22を設けた実施形態を示す模式図である。

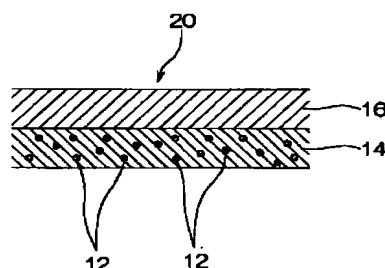
【符号の説明】

- 10 アクリル系樹脂積層体
- 12 アクリル系ゴム粒子
- 14 柔軟層（中間層）
- 16 表面層
- 18 表面層
- 20 アクリル系樹脂積層体
- 22 マスキング層

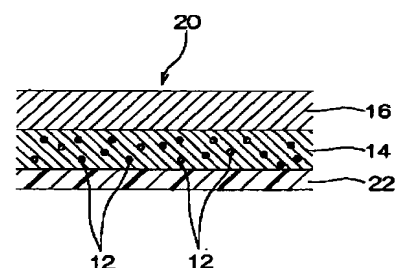
【図1】



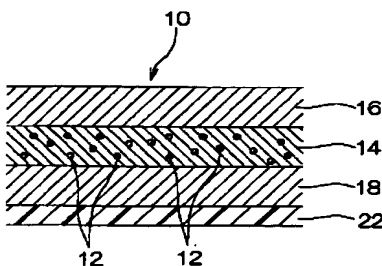
【図2】



【図3】



【図4】



(9)

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AK25A AK25B AK25C AL05A
AN02A AS00D BA02 BA03
BA04 BA06 BA10B BA10C
BA10D BA16 DE01A EH20
GB07 GB33 GB48 JK10A
JK13 JK17 JL10B JL10C
JN01